

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217414  
(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C08F299/06  
C08F 2/44  
C08F 2/48  
C08L 75/16  
C08L 79/08  
C09D 4/06  
C09D175/16  
C09D179/08  
G03F 7/027  
G03F 7/037  
G03F 7/32  
G03F 7/40

(21)Application number : 10-022104  
(22)Date of filing : 03.02.1998

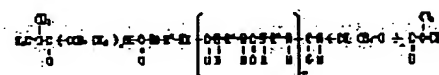
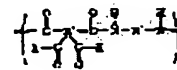
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
(72)Inventor : KAWAKAMI HIROYUKI  
TSUCHIKAWA SHINJI  
OTA FUMIHIKO  
NISHIZAWA HIROSHI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PREPARATION THEREOF, AND PREPARATION OF SOLDER RESIST USING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the compsn. having improved in a low-temp. curability, heat resistance, adhesion, and moisture resistance, by contg. a specified polyimide precursor, a photopolymerizable unsatd. compd, and a photopolymerization initiator.

SOLUTION: Reaction of a tetracarboxylic dianhydride (derivative) expressed by formula I (wherein R1 is a 2-30C tetravalent organic group) with a diamine expressed by the formula: H2N-R2-NH2 (wherein R2 is a 2-240C divalent organic group) in an organic solvent, gives a polyimide precursor having a repeating unit expressed by formula II (wherein X is OH or a 1-30C univalent organic group) and a wt.-average mol.wt. of 5,000-200,000. A compsn. comprises a blend: a mixture of 20-95 pts. by solid wt. of this polyimide precursor and 5-80 pts.wt. of a photopolymerizable unsatd. compd. expressed by formula III (wherein R3 is a 2-240C divalent organic group; R4 is a 1-30C divalent organic group; m is 1-100; and n is 0 or 1); on the basis of the totaled 100 pts.wt. of the mixture, 0.01-20 wt.% of a photopolymerizable initiator which produces a free radical, by active light irradiation; and if necessary 0.01-30 wt.% of an azide compd.; and 0.01-30 wt.% of a radical polymerization retardant or a radical polymerization inhibitor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217414

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 299/06

C 0 8 F 299/06

2/44

2/44

C

2/48

2/48

C 0 8 L 75/16

C 0 8 L 75/16

79/08

79/08

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-22104

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月3日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 川上 広幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 土川 信次

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

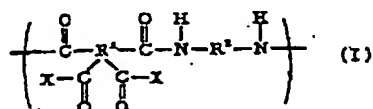
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、その製造法及びこれを用いたソルダーレジストの製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温硬化性、耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物、及びこれを用いたソルダーレジストの製造法の提供。

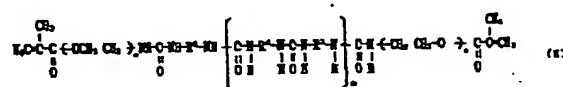
【解決手段】 (A) (a) ポリイミド前駆体、及び (B) 光重合性不飽和化合物、及び (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

(A) 一般式 (I)



(R<sup>1</sup> は炭素数 2～30 の 4 価の有機基、R<sup>2</sup> は炭素数 2～240 の 2 価の有機基、X はそれぞれ独立に OH 又は炭素数 1～30 の 1 価の有機基) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体、

(B) 一般式 (II)

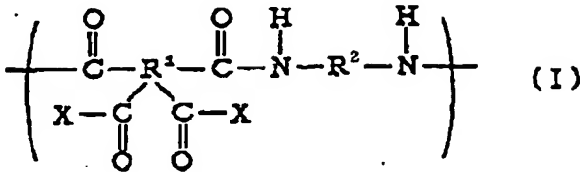


(R<sup>3</sup> は炭素数が 2～240 の 2 価の有機基、R<sup>4</sup> は炭素数が 1～30 の 2 価の有機基 m は 1～100 の整数、n は 0 又は 1) で表される光重合性不飽和化合物及び (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物、その製造法及びこれを用いたソルダーレジストの製造法。

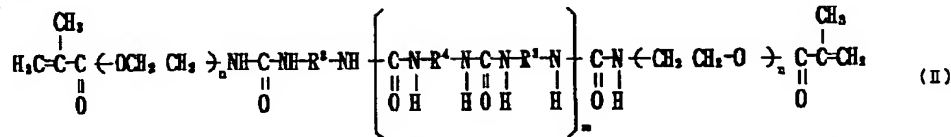
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式(I)

【化1】



\*



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数が2～240の2価の有機基を示し、

R<sup>4</sup>は炭素原子数が1～30の2価の有機基を示し、mは1～100の整数を示し、nは0又は1の整数を示す)で表される光重合性不飽和化合物及び(C)活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A)成分のポリイミド前駆体が、固形分で20～95重量部、(B)成分の光重合性不飽和化合物が、5～80重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して)、(C)成分の光重合開始剤が、0.01～20重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して)、の配合割合とした請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A)成分が、ポリイミド前駆体の高分子溶液であり、その溶媒が、非含窒素系溶媒である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A)成分の非含窒素系溶媒が、ラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の溶液を基板状に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1～50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01～30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストの製造法。

【請求項6】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項5記載のソルダーレジストの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、その製造法及びこれを用いたソルダーレジストの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化、高信頼化、低価格化に対応して、プリント配線板

\* (式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数2～30の4価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は炭素原子数2～240の2価の有機基を示し、Xはそれぞれ独立にOH又は炭素原子数1～30の1価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体、(B)一般式(II)

【化2】

では、表面実装方式と呼ばれる部品穴を使わないで導体パターンの表面で部品と基板との電気的接続を行う部品搭載方法が急激に伸展している。プリント配線板の製造には、従来よりはんだ付け位置の限定及び配線の保護の目的で感光性ソルダーレジストが用いられているが、表面実装方式を用いるプリント配線板に使用される感光性ソルダーレジストには、より優れた耐熱性、耐湿性及び密着性等が要求され、従来のエポキシ樹脂を主成分とする感光性ソルダーレジストでは、ブレッシャー・クッカー・テスト(以下PCTと略す)を行うと、レジストにふくれや剥がれが生じてしまい、耐熱性、耐湿性及び密着性が不十分であるという問題がある。一方、半導体分野では、耐熱性、耐湿性及び密着性に優れた感光性ポリイミド樹脂が配線保護のため使用されている。しかし、感光性ポリイミドは、像形成時にはポリイミドの前駆体のポリアミド酸の形態で用い、その後、加熱閉環する必要があること、また、溶媒として高沸点の含窒素系極性溶媒を用いることから、上記の優れた特性の硬化膜を得るには、通常300℃以上の高温硬化を必要とする。そのため、基板等の耐熱性の点から、プリント配線板には使用できないという問題があった。そこで、ポリイミド前駆体に、特殊なモノマーや非含窒素系極性溶媒を使用した、低温硬化可能な感光性樹脂組成物が開発されている。しかし、この感光性樹脂組成物は、低温硬化性、耐熱性及び密着性等に優れたもの、耐湿性がまだ不十分である。

【0003】

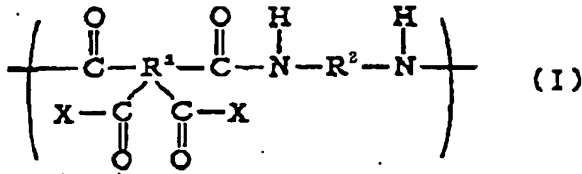
【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温硬化性、耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。更に本発明は、低温硬化性、耐熱性、密着性及び耐湿性(耐PCT性)に優れた感光性樹脂組成物の製造法を提供するものである。更に本発明は、耐熱性、密着性、耐湿性(耐PCT性)及びより低温硬化性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。更に本発明は、耐熱性、密着性、耐湿性及び電気特性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れたソルダーレジストの製造法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)一般式(1)

【0005】

【化3】



\*10



【0008】(式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数が2~240の2価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素原子数が1~30の2価の有機基を示し $m$ は1~100の整数を示し、 $n$ は0又は1の整数を示す)で表される光重合性不飽和化合物及び(C)活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、(A)成分のポリイミド前駆体が、固形分で20~95重量部(B)成分の光重合性不飽和化合物が、5~80重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して)(C)成分の光重合開始剤が、0.01~20重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して)の配合割合とした感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分が、ポリイミド前駆体の高分子溶液であり、その溶媒が、非含窒素系溶媒である感光性樹脂組成物及びその製造法に関する。また、本発明は、(A)成分の非含窒素系溶媒が、ラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である感光性樹脂組成物及びその製造法に関する。また、本発明は、上記感光性樹脂組成物の溶液を基板状に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1~50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01~30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストの製造法に関する。また、本発明は、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含むソルダーレジストの製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、(A)成分であるポリイミド前駆体は、上記一般式(I)で表わすことができる。(A)成分は、例えば、(a)一般式(III)

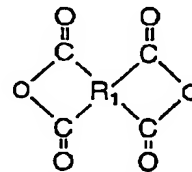
【0011】

【化5】

\*【0006】(式中、 $\text{R}^1$ は炭素原子数2~30の4価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素原子数2~240の2価の有機基を示し、 $\text{X}$ はそれぞれ独立にOH又は炭素原子数1~30の1価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリイミド前駆体、(B)一般式(II)

【0007】

【化4】



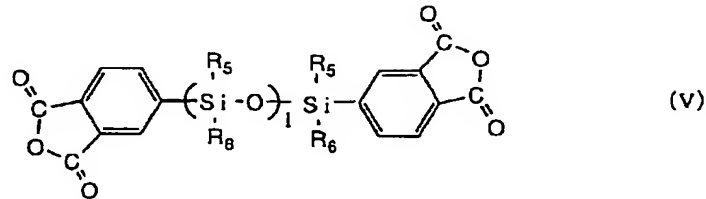
20 【0012】(式中、 $\text{R}_2$ は炭素原子数が2~30の4価の有機基を示す)で表わされるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体と(b)一般式(IV)

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2 \quad (IV)$$

(式中、 $\text{R}_2$ は炭素原子数が2~240、好ましくは2~60、より好ましくは2~30の2価の有機基を示す)で表されるジアミンとを有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

【0013】上記一般式(III)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、特に制限は無く、例えば、  
 30 ビロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノントラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレントラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレントラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレントラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、  
 40 m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、  
 50 1,2,7,8-フェナンスレントラカルボン酸、

4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジ  
フェニルメタン等の芳香族テトラカルボン酸の二無水  
物、下記一般式(V)

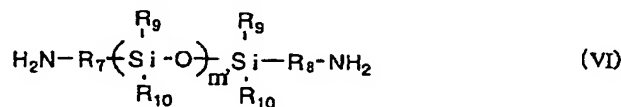


【0015】(式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10の炭化水素基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基(フェニル基、トリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、1は1以上の整数である)で表わされる芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジントテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0016】上記一般式(IV)で表わされるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(3-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、

10※ル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-〔1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、4, 4'-〔1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式(VI)

【0017】  
【化7】



【0018】(式中、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は炭素原子数1~10の二価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は一価の炭化水素基(好ましくは炭素数1~10)を示し、それぞれ同一でも異な

っていてもよく、m'は1以上の整数である)で表わされるジアミノポリシロキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サンテクノケミカル(株)製ジェファーマミン D-230, D-400, D-20

00, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0019】本発明で使用されるポリイミド前駆体は、既に知られた各種方法により製造することができる。一般式(I)においてXがOHである場合は、テトラカルボン酸無水物とジアミンを必要に応じて用いる有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。またXが一価の有機基を含む場合で、-O-を介するもの場合は、テトラカルボン酸二無水物とヒドロキシル基含有化合物を混合して反応させ、テトラカルボン酸のハーフエステルを製造した後、塩化チオニルにより酸クロリド化し、次いで、ジアミンと反応させる方法や、前記テトラカルボン酸ハーフエステルをカルボジイミド類を縮合剤としてジアミンと反応させる等により合成することができる。Xが一価の有機基である場合で、-NH-を介するもの場合は、テトラカルボン酸無水物とジアミンを必要に応じて用いる有機溶媒中で反応させ、次いでイソシアネート化合物を反応させること等により製造することができる。

【0020】上記一般式(III)で表わされるテトラカルボン酸二無水物と上記一般式(IV)で表されるジアミンの使用量は、1.1/1.0~1.0/1.1(モル)の範囲とすることが好ましい。この範囲を超えると、ポリイミド前駆体の分子量が成長しないため、耐熱性等が低下する傾向がある。本発明で使用されるポリイミド前駆体の重量平均分子量としては、5,000~200,000であることが、低温硬化性に優れ、耐熱性、機械特性、作業性にも優れるので好ましい。

【0021】本発明で使用されるポリイミド前駆体を生成する反応に使用する有機溶媒としては非含窒素系極性溶媒が好ましい。該非含窒素系極性溶媒としては、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘプタラクトン、α-アセチルγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1,2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジメチル(又はモノメチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はモノメチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はモノメチル)エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類を用いることができるが、高揮発性であって低温硬化性を付与できるγ-ブチロラクトンが最も好ましい。

【0022】非含窒素系極性溶媒の使用量は、生成するポリイミド前駆体の1~10倍(重量比)とすることが好ましい。1倍未満では、合成時の粘度が高すぎて、攪拌不能により合成が困難となる傾向があり、10倍を超えると、反応速度が低下する傾向がある。

【0023】次に、本発明の感光性樹脂組成物において、(B)成分である光重合性不飽和化合物は、上記一般式(II)で表わすことができる。(B)成分は、例えば、(a)一般式(VII)



(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数が2~240の2価の有機性基を示す)で表されるジアミン及び(b)一般式(VIII)

【0024】

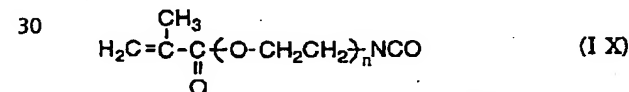
【化8】



【0025】(式中、R<sub>2</sub>は炭素原子数が1~30の2価の有機性基である)であらわされるイソシアネート化合物及び(c)一般式(IX)

【0026】

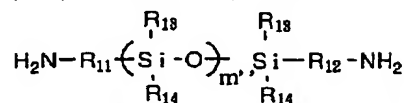
【化9】



【0027】(式中、nは0~1の整数である)で表されるエチレン性不飽和二重結合を有するモノイソシアネート化合物とを溶媒中で反応させることによって製造できる。この反応の際の上記(a)、(b)及び(c)成分の使用量比率(モル比)は、(b)成分1モルに対して、好ましくは(a)成分2~6モル、(c)成分1.9~9.5モルである。

【0028】上記一般式(VII)で表わされるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(3-アミ

ノフェノキシ) } ビフェニル、ビス〔1-(4-アミノフェノキシ) } ビフェニル、ビス〔1-(3-アミノフェノキシ) } ビフェニル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ) } ベンゾフェノン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ) } ベンゾフェノン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ) } ベンズアニリド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ) } ベンズアニリド、9, 9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は3, 4'-, 3, 3'-, 2, 4'-, 2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-\*



【0030】(式中、 $\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は炭素原子数1~10の二価の炭化水素基(好ましくは炭素数1~10)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、 $\text{R}_{13}$ 及び $\text{R}_{14}$ は一価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、 $m'$ は1以上の整数である)で表わされるジアミノポリシロキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サン テクノケミカル(株)製 ジェファーマン D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0031】上記一般式(VIII)で表わされるイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-〔2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン〕ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等を使用でき、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。また、これらのジイソシアネートの

\*トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-〔1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、4, 4'-〔1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)〕ビスアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式(X)

【0029】

【化10】

(X)

二量体を用いても良く、経日変化を避けるために適当なブロック剤で安定化したものを使用してもよい。

【0032】上記一般式(IX)で表されるエチレン性不飽和二重結合を有するモノイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、例えば、イソシアネートエチルメタクリレート、メタクリロイルイソシアネート等を使用でき、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

【0033】本発明の光重合性不飽和化合物の合成は、有機溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ブチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、トルエン、キシレン、p-シメン等の芳香族炭化水素系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を使用することができる。反応温度は、10~80℃とすることが好ましく、反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件等により適宜選択するこ



とができる。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物における(A)成分の固形分及び(B)成分の使用量は、(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、それぞれ、20~95重量部、及び5~80重量部が好ましい。

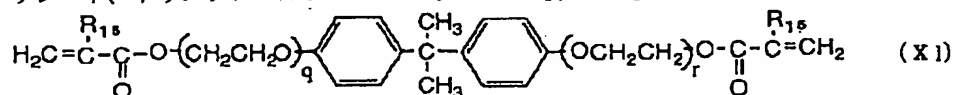
【0035】本発明の感光性樹脂組成物には、(B)成分である、光重合性不飽和化合物に、その他の重合性化合物を併用することもできる。

【0036】重合性化合物としては特に制限は無く、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、ペンテニルアクリレート、ペンテニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(エチレン基の和が2~14のもの)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の和が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエト\*

\*キシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、下記一般式(XI)

【0037】

【化11】



【0038】(式中、R<sub>15</sub>は水素又はメチル基を示し、q及びrは1以上の整数である)で表わされる化合物、グリシジル基含有化合物にα、β-不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等、多価カルボン酸、例えば、無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエステル化物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物やトリメチルヘキサジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステルとの反応物等のウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】前記重合性化合物の使用量は、(B)成分である光重合性不飽和化合物の100重量%以下であることが好ましい。この使用量が100重量%を超えると、フィルムの耐湿性が劣る傾向がある。

【0040】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、(C)成分である活性光の照射により遊離

ラジカルを生成する光重合開始剤を含有することができる。ここで活性光とは、例えば紫外線等であり、高圧水銀灯による0.2~10J/cm<sup>2</sup>の照射量の紫外線等が挙げられる。

【0041】(C)成分である光重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、ミヒラーズケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒープチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジルジフェニルジスルフィド、フェナンスレンキノン、2-イソプロピルチオキサントン、リボフラビントラブチレート、2,6-ビス(p-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-4-アザシクロヘキサノン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-フェニルジエタノールアミン、2-(o-エトキシカルボニル)オキシイミノ-1,3-ジフェニルプロパジオン、1-フェ

13

ニル-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、3, 3', 4, 4'-テトラ( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス-[2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル]チタニウム、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアザドビフェニル、3, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)-1-メチル-4-アザシクロヘキサノン、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-ジエチルアミノ安息香酸エチル、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム、N-(4-シ

14

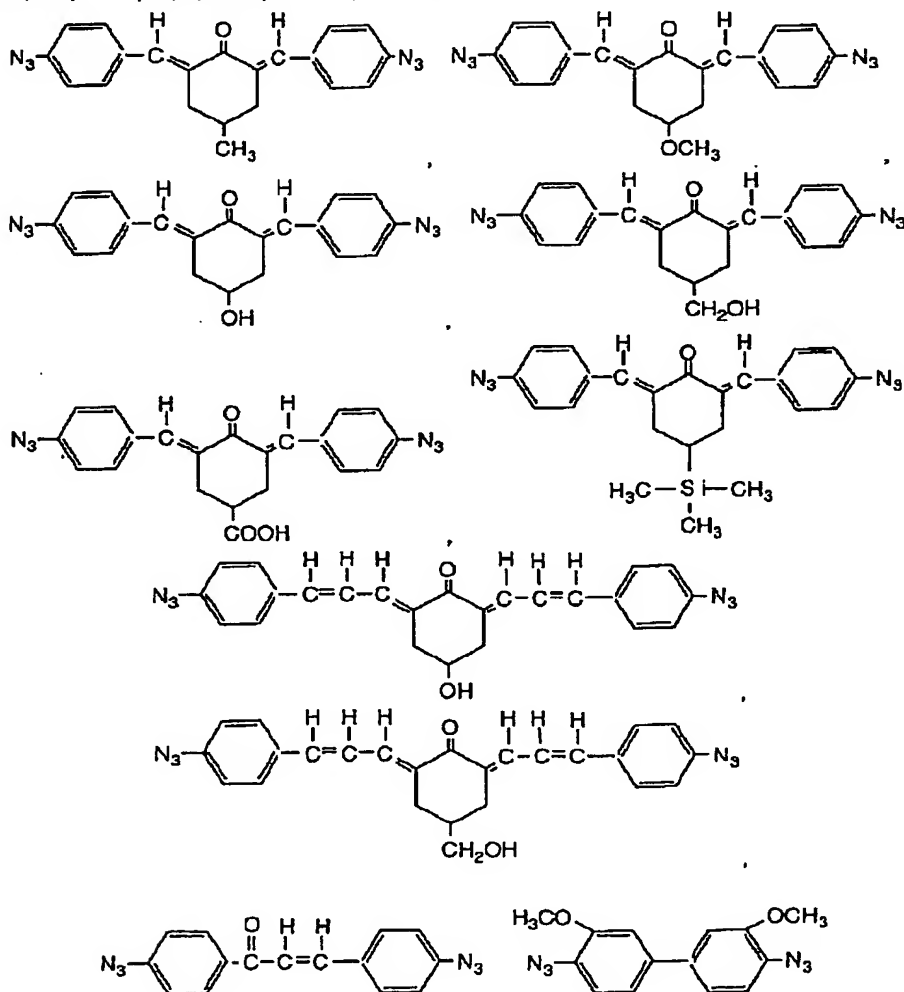
\*アノフェニル)グリシン、1, 7-ビス(9-アクリニル)ヘプタン等が挙げられる。これらは単独又は2種類以上を組み合わせて使用することもできる。

【0042】光開始剤の使用量は、(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.01~20重量%とすることが好ましく、0.05~10重量%とすることがより好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、20重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0043】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アジド化合物を含有することができる。アジド化合物として、例えば、

【0044】

【化12】



【0045】等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することもできる。アジド化合物の使用量は、(A)成分の固形分に対して、0.01~30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、光感度が劣る傾向があり、3

0重量%を超えると、フィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0046】また、本発明の感光性樹脂組成物には、保存時の安定性を高めるために、ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を含有することもできる。ラジカル

重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ピロガロール、フェノチアジン、カテコール、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クペロン、フェノチアジン、2,5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0047】ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤の使用量は、(A)成分の固形分に対して、0.01~30重量%とすることが好ましい。この使用量が、0.01重量%未満では、保存安定性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、光感度及びフィルムの機械特性等が劣る傾向がある。

【0048】本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化性を向上させるために、ポリブロッコイソシアネート化合物又はビスマレイミド化合物を添加することもできる。ポリブロッコイソシアネート化合物としては、例えば、住友バイエルウレタン(株)製デスモジュール BL3175、APステابل、AP-12ステابل、CTステابل、BL1100、BL1190、BL1265、AP-2170ステابل、BL4165、TPLS-2759、デスモカップ 11、12、クレラン UT、UI、U12、TPKL5-2668、TPLS-2727、デスモサーム 2170、2265、日立化成工業(株)製 WD 2502等を使用することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。ポリブロッコイソシアネート化合物の添加方法としては、添加するポリブロッコイソシアネート化合物を予め感光性樹脂組成物に含まれる溶媒と同一の溶媒及び溶解してから添加することができ、直接感光性樹脂組成物に添加することもできる。ポリブロッコイソシアネート化合物の添加量は、(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.5~40重量部とすることがより好ましい。この添加量が0.1重量部未満では硬化性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0049】ビスマレイミド化合物としては、例えば、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-) ジアミノジフェニルメタン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-) ジ

アミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジイソプロピルアニリン)、2,4-ジアミノメチレン、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3,5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミンのビスマレイミド化合物を使用することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0050】ビスマレイミド化合物の添加方法としては、添加するビスマレイミド化合物を予め感光性樹脂組成物に含まれる溶媒と同一の溶媒及び溶解してから添加することができ、直接感光性樹脂組成物に添加することもできる。ビスマレイミド化合物の添加量は、(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.5~40重量部とすることがより好ましい。この添加量が0.1重量部未満では硬化性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。ビスマレイミド化合物を添加する際は、その硬化性を向上させるために重合開始剤として有機過酸化物を添加することもできる。

【0051】有機過酸化物としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、ジ-t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド等を用いることができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。有機過酸化物の添加量は、ビスマレイミド化合物100重量部に対して、0.001~10重量部とすることが好ましい。この添加量が0.001重量部未満では硬化性の向上が不

安定性が劣る傾向がある。

【0052】本発明の感光性樹脂組成物は、塗布法、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法によってシリコンウェハー、金属基板、セラミックス基板、銅張積層板等の基板上にその溶液が塗布され、溶剤の大部分を加熱乾燥することによって粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射後（像的に露光後）、未照射部を、界面活性剤又は有機溶剤及びアルカリ成分を含む適当な現像液で溶解除去することによって、ソルダーレジストを製造することができる。

【0053】本発明の感光性樹脂組成物に照射する活性光線又は化学線としては、例えば、超高圧水銀灯を用いるコンタクト／プロキシミティ露光機、ミラージュプロジェクション露光機、i線ステッパ、g線ステッパ、その他の紫外線、可視光線、X線、電子線等を使用することができる。

【0054】現像液に用いられる界面活性剤又は有機溶剤は、水と良く混合して均一な現像液となるものでも良く、また、水とほとんど混合せず不均一な現像液となるものでも良い。このような界面活性剤又は有機溶剤としては、例えば、ブチルカルビトール、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヘプタン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテル等を用いることができ、特にポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテルが好ましい。界面活性剤又は有機溶剤は、現像液中に0.1～50重量%含有するのが好ましい。

【0055】また、現像液に用いるアルカリ成分としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム等が用いられ、好ましくは、無機アルカリ性化合物を用いることができる。アルカリ成分の含有量は、現像液中に0.01～30重量%の範囲で用いることができる。また、現像に用いる際の現像液の温度は、感光層の現像性によって調節される。また、この現像液中には、他の界面活性剤、消泡剤等を混入させても良い。現像後は、必要に応じて、水又は貧溶媒でリンスを行ない、室温～100℃前後で乾燥し、パターンを安定なものとするのが好ましい。

【0056】更に、現像後、耐湿熱性、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀灯による紫外線等の活性光照射や、加熱を行なうこともできる。紫外線照射時の紫外線照射量は、0.2～10 J/cm<sup>2</sup>とすることが好ましく、照射の際の温度は、60～150℃とすることが好ましい。加熱温度は、150～250℃とすることが好ましく、加熱時間は、15～120分とすることが好ましい。これら紫外線照射と加熱は、ど

に行うことがより好ましい。また、このレリーフパターンを、加熱することによってパターン化された高耐熱性ポリイミドを形成することができる。この時の加熱温度は、80～450℃とすることが好ましく、80℃～250℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、80℃未満及び450℃を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。また、この時の加熱時間は、0.05～10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満及び10時間を超えると、ポリイミド膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。このようにして本発明の感光性樹脂組成物は、各種保護膜、絶縁膜等に使用することができる。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) ポリイミド前駆体の合成

【0058】合成例1

攪拌機、温度計、窒素導入管及び冷却管を備えた100 ml フラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 4.106 g (0.01 モル) 及びγ-ブチロラクトン 42.26 g を仕込んだ後、45℃に昇温し、43～50℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 3.351 g (0.0104 モル) を少量づつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して、不揮発分15%のポリイミド前駆体溶液(A-1)を得た。

【0059】合成例2

合成例1と同様のフラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 3.695 g (0.009 モル)、ジェファーミン D-2000 (サンテクノケミカル(株)商品名、ポリオキシアルキレンジアミン) 2.000 g (0.001 モル) 及びγ-ブチロラクトン 50.53 g を仕込んだ後、45℃に昇温し、43～50℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 3.222 g (0.01 モル) を少量づつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して、不揮発分15%のポリイミド前駆体溶液(A-2)を得た。

【0060】合成例3

合成例1と同様のフラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 3.695 g (0.009 モル)、ジェファーミン D-400 (サンテクノケミカル(株)商品名、ポリオキシアルキレンジアミン) 0.4545 g (0.001 モル) 及びγ-ブチロラクトン 41.77 g を仕込んだ後、45℃に昇温し、43～50℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

10

20

30

40

50

3. 222 g (0.01モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して、不揮発分15%のポリイミド前駆体溶液(A-3)を得た。

#### 【0061】(2) 光重合性不飽和化合物の合成

##### 合成例4

攪拌機、温度計、乾燥空気導入管、滴下ロート及び冷却管を備えた1リットルフラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 197.06 g (0.48モル)及びγ-ブチロラクトン 318.14 gを仕込んだ後、30℃に昇温し、30~40℃に保ちながら、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 50.4 g (0.24モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、30℃で1時間反応を続けた後、カレンズMOI(昭和電工(株)製商品名、イソシアネートエチルメタクリレート) 70.68 g (0.456モル)及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.318 gを、30℃に保ちながら少量ずつ滴下した。滴下後、30℃以下で2時間反応を続け、光重合性不飽和化合物溶液(B-1)を得た。

##### 【0062】合成例5

合成例1と同様のフラスコに、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 328.44 g (0.8モル)及びγ-ブチロラクトン 55.04 gを仕込んだ後、30℃に昇温し、30~40℃に保ちながら、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 42.0 g (0.2モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、30℃で1時間反応を続けた後、カレンズMOI(昭和電工(株)製商品名、イソシアネートエ

表1

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
		PPII-1	PPII-2	PPII-3	PPII-4	PPII-5	PPII-6
ポリイミド 前駆体 溶液	A-1	40	40	—	—	40	—
	A-2	—	—	40	—	—	40
	A-3	—	—	—	40	—	—
光重合性 不飽和 化合物 溶液	B-1	60	—	60	60	—	—
	B-2	—	60	—	—	—	—
	B-3	—	—	—	—	60	60
光重合開始剤	I-651	6	6	6	6	6	6
染料	VPB	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

【0066】銅厚18 μmの銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL E-679)を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、80℃で15分間乾燥した。この試験基板に、アブリケータを用いて上記感光性樹脂組成物(PPI-1~PPI-6)を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、約20 μmの塗膜を形成した。

【0067】このようにして得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板について、現像性、保存安定

\*チルメタクリレート) 179.8 g (1.16モル)及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.55 gを、30℃に保ちながら少量ずつ滴下した。滴下後、30℃以下で2時間反応を続け、光重合性不飽和化合物溶液(B-2)を得た。

##### 【0063】合成例6

合成例4と同様のフラスコに、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 210 g (1.00モル)及びトルエン 137.3 gを仕込んだ後、70℃に昇温し、70~75℃に保ちながら、シクロヘキサジメタノール 72 g (0.50モル)及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130 g (1.00モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、70℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して光重合性不飽和化合物溶液(B-3)を得た。

##### 【0064】実施例1~4、比較例1~2

攪拌機、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、合成例1~3で得られたポリイミド前駆体溶液(A-1~A-3)、合成例4~6で得られた光重合性不飽和化合物溶液(B-1~B-3)、光重合開始剤であるベンジルジメチルケタール(チバガイギー社製 I-651)及びビクトリアビュアブルー(VPB, 染料)を表1に示す重量比(ポリイミド前駆体溶液及び光重合性不飽和化合物溶液は、不揮発分で換算)で配合し、攪拌混合した後、フィルターで濾過し、均一な感光性樹脂組成物溶液(PPI-1~PPI-6)を得た。

##### 【0065】

##### 【表1】

性、はんだ耐熱性及び耐PCT性を以下の方法で評価した。評価結果を表2に示す。

##### 【0068】(1) 現像性

上記で得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板を、ヘプタン酸ジエタノールアミド 5重量%、炭酸ナトリウム 0.5重量%を含有するアルカリ水溶液を用いて、45℃で60秒間スプレー現像した。現像性は、30倍に拡大して残存する樹脂を目視で評価した。

評価の基準は以下の通りである。

○：現像性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らないもの）

×：現像性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少し残るもの）

#### 【0069】（2）保存安定性

上記で得られた感光性樹脂組成物を室温（23℃）で1週間保存した後、（1）と同じ方法で試験基板を作製し、現像性を評価した。評価の基準は以下の通りである。

○：保存安定性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らないもの）

×：保存安定性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少しでも残るもの）

#### 【0070】（3）はんだ耐熱性

前述の銅厚18μmの銅張積層板（日立化成工業（株）製、MCL E-679）を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、80℃で15分間乾燥した。この試験基板に、アプリケーションを用いて上記感光性樹脂組成物（PPI-1～PPI-6）を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、約20μmの塗膜を形成した。次に、ネガマスクを感光性樹脂組成物の層の上から密着させ、オーク製作所製、HMW-680型露光機を使用し、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。次いで、ネガマスクを剥離した後、現像液にポリオキシエチレン-p-クミルフェニルエーテル2重量%、炭酸ナトリウム0.5重量%を含有するアルカリ水溶液を用いて、45℃で60秒間スプレー現像した。現像後、80℃で10分間加熱乾燥し、東芝電材社製紫外線照射装置を用いて3J/cm<sup>2</sup>の量で紫外線を再照射し、その後、さらに乾燥機中200℃で60分間加熱した（空気雰囲気中）。このようにして得られた試験基板表面に、ロジン系フラックスA-226（タムラ化研社製）を塗布し、

℃のトリクレンに20秒間浸漬してフラックスを除去した。このような操作を行った後、感光性樹脂組成物層の外観を評価した。評価基準は次のとおりである。

○：はんだ耐熱性が良好なもの（感光性樹脂組成物層にクラックや浮き、ハガレの発生が全く無いもの）

×：はんだ耐熱性が不良なもの（感光性樹脂組成物層にクラックや浮き、ハガレの発生するもの）

#### 【0071】（4）耐PCT性

10 前述の銅厚18μmの銅張積層板（日立化成工業（株）製、MCL E-679）を住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨した後水洗し、80℃で15分間乾燥した。この試験基板に、アプリケーションを用いて上記感光性樹脂組成物溶液（PPI-1～PPI-6）を均一に塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、90℃で480秒間加熱し、約20μmの塗膜を形成した。次に、オーク製作所製、HMW-680型露光機を使用し、500mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した後、東芝電材社製紫外線照射装置を用いて3J/cm<sup>2</sup>の量で再照射した。その後、さらに乾燥機中所定温度で60分間加熱した（空気雰囲気中）。このようにして得られた試験基板を、平山製作所製PCT試験装置を用いて、121℃、2.013×10<sup>5</sup>Paの条件で300時間までPCT処理を行い、以下に示す方法で耐PCT性を評価した。耐PCT性は、所定時間PCT処理した後の密着性を基盤目試験で評価した。なお、基盤目試験は、カッタナイフで1mmで100個のます目ができるように基盤目状に傷をつけ、これをJIS規格（JIS K5400）に準じてセロテープで剥離し、100個のます目に対して、残存したます目の個数で表す方法である。

【0072】

【表2】

表 2

項 目	実施例 1			実施例 2			実施例 3			実施例 4			比較例 1			比較例 2		
感光性樹脂組成物溶液	PPI-1			PPI-2			PPI-3			PPI-4			PPI-5			PPI-6		
現像性	○			○			○			○			○			○		
保存安定性	○			○			○			○			○			○		
はんだ耐熱性	○			○			○			○			○			○		
硬化温度 (℃)	160	180	200	160	180	200	160	180	200	160	180	200	160	180	200	160	180	200
耐 PCT 性	初期	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	24h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100	100	100	100	100
	100h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	0	100	100	100	100
	200h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	100	100
	300h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	100	100	100
	400h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	50	78	95
	500h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	0	45	65

【0073】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、耐熱性及び耐PCT性に優れる。本発明の感光性樹脂組成物の製造法により、前記の好ましい感光性樹脂組成物を製造することができる。本発明の感光性樹脂組成物は、低温硬\*

20℃化性に優れる。本発明のソルダーレジストの製造法により、耐熱性及び電気絶縁性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れるソルダーレジストを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

C09D 4/06

C09D 4/06

175/16

175/16

179/08

179/08

A

G03F 7/027

502

G03F 7/027

502

7/037

501

7/037

501

7/32

7/32

7/40

501

7/40

501

(72)発明者 西澤 廣

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**